

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

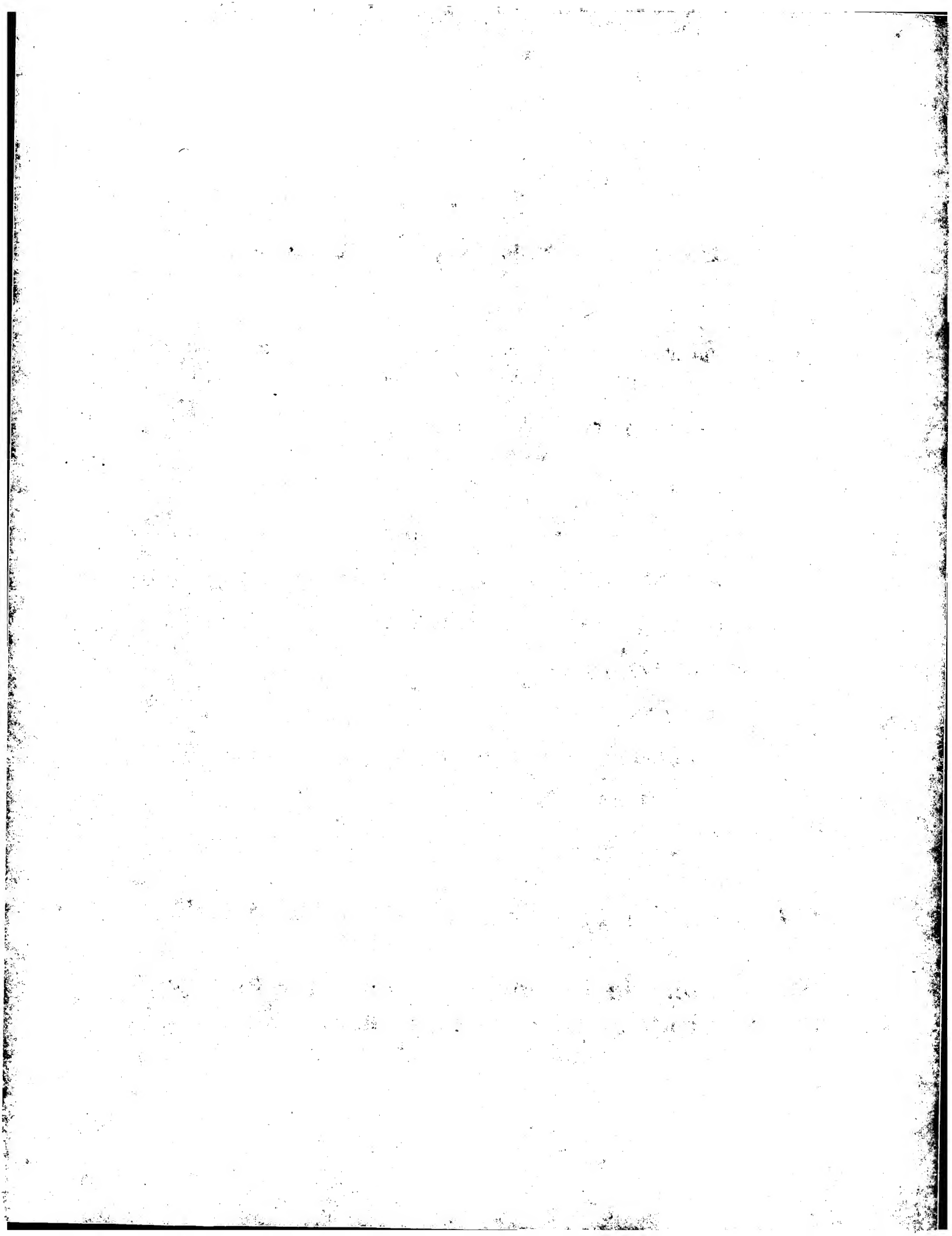
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
11 DE 3540450 C2

21 Aktenzeichen: P 35 40 450.7-45
22 Anmeldetag: 14. 11. 85
43 Offenlegungstag: 12. 6. 86
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 29. 6. 89

51 Int. Cl. 4:
C 04 B 38/00
C 04 B 35/10
B 01 D 39/14
F 23 D 14/16
C 22 B 9/02
C 04 B 38/06

DE 3540450 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

30 Unionspriorität: 32 33 31
12.12.84 JP P 59-260900 06.03.85 JP P 60-42857

73 Patentinhaber:
Toshiba Ceramics Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

74 Vertreter:
ter Meer, N., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Müller, F.,
Dipl.-Ing., 8000 München; Steinmeister, H.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 4800 Bielefeld

72 Erfinder:
Kato, Yoshihisa; Fujimoto, Masashi, Kariya, Aichi, JP

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE-PS 26 13 C23

64 Verschäumter Keramikkörper

DE 3540450 C2

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein verschäumter Keramikkörper mit einer dreidimensional vernetzten Keramikstruktur, aus vielen miteinander verbundenen Keramiksträngen aus 70 bis 95 Gew.-% Al_2O_3 und einem weiteren Oxid und zwischen den Strängen vorliegenden zusammenhängenden Poren, der als Filter beim Vergleichen von geschmolzenem Metall, als Heizeinrichtung und dergleichen verwendet werden kann.

Verschäumte Keramikkörper werden als Filter für geschmolzene Metalle und als Flächenheizeinrichtungen von Brennelementen eingesetzt. Bei normaler Verwendung werden solche verschäumten Keramikkörper nicht vorerhitzt. Wegen der wiederholten Aufheiz- und Abkühlzyklen ist es zur Verhinderung des Bruchs dieses Materials erforderlich, daß es eine gute Temperaturwechselbeständigkeit besitzt.

Wenn die herkömmlichen verschäumten Keramikkörper bei einer Temperatur von 1300°C oder weniger eingesetzt werden, kann man ein Material mit geringer Wärmeausdehnung, wie ein Cordierit-Material verwenden. Bei höheren Temperaturen oberhalb 1300°C kann man solche Materialien nicht einsetzen, so daß Materialien notwendig sind, die wiederholten Temperaturwechselbeständigkeitstests zu widerstehen vermögen. Bislang stehen jedoch keine Keramikmaterialien zur Verfügung, die bezüglich ihrer Temperaturwechselbeständigkeit diesbezüglich zu befriedigen vermögen.

Die DE-PS 26 13 023 beschreibt ein poröses Keramikfilter mit offenzelliger Schaumstruktur aus einer Vielzahl von miteinander verbundenen Hohlräumen, welches Keramikfilter zum Filtrieren von Metallschmelzen eingesetzt werden soll. Das poröse keramische Filter besteht aus 40 bis 95 Gew.-% Al_2O_3 , bis zu 25 Gew.-% Cr_2O_3 , 0,1 bis 12% Glühprodukten von Bentonit und/oder Kaolin sowie 2,5 bis 25% Glühprodukten eines in Luft abbindenden Mittels, das im wesentlichen gegenüber dem geschmolzenen Metall indifferent ist, vorzugsweise Aluminium-orthophosphat.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung eines verschäumten Keramikkörpers mit ausgezeichneter Temperaturwechselbeständigkeit. Diese Aufgabe wird nun gelöst durch die kennzeichnenden Merkmale des verschäumten Keramikkörpers gemäß Hauptanspruch. Die Unteransprüche betreffen bevorzugte Ausführungsformen dieses Erfindungsgegenstandes.

Die Erfindung betrifft somit einen verschäumten Keramikkörper mit einer dreidimensional vernetzten Keramikstruktur aus vielen miteinander verbundenen Keramiksträngen aus 70 bis 95 Gew.-% Al_2O_3 und einem weiteren Oxid und zwischen den Strängen vorliegenden zusammenhängenden Poren, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramikstränge als weiteres Oxid 5 bis 30 Gew.-% ZrO_2 enthalten.

Selbst wenn der erfindungsgemäße verschäumte Keramikkörper bei seiner Anwendung nicht vorerhitzt wird, ist er in der Lage, wiederholten Temperaturwechselbeanspruchungen bei einer Temperatur von 1300°C oder mehr zu widerstehen.

Erfindungsgemäß wird als Keramikmaterial ein Al_2O_3 - ZrO_2 -Material verwendet, welches eine Mischung aus 70 bis 95 Gew.-% Al_2O_3 und 5 bis 30 Gew.-% ZrO_2 umfaßt.

Vorzugsweise besteht das Al_2O_3 -Material aus kleinen Teilchen. Die Teilchengröße des Al_2O_3 -Materials liegt vorzugsweise im Bereich von $10\text{ }\mu\text{m}$ bis $0,1\text{ }\mu\text{m}$, wobei der durchschnittliche Teilchendurchmesser zwischen 5 und $0,5\text{ }\mu\text{m}$ liegt. Das ZrO_2 -Material besteht vorzugsweise ebenfalls aus kleinen Teilchen mit einer Teilchengröße im Bereich von $10\text{ }\mu\text{m}$ bis $0,1\text{ }\mu\text{m}$ bei einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser zwischen 5 und $0,5\text{ }\mu\text{m}$.

Zur Herstellung dieses erfindungsgemäßen verschäumten Keramikkörpers vermischt man die oben angesprochenen Ausgangsmaterialien in einer Kugelmühle, die viele Kugeln, beispielsweise Keramikugeln, enthält, mit einem Bindemittel, wie PVA, unter Bildung eines Schlickers oder einer Aufschlämmung mit einer Viskosität von $0,2\text{ bis }1,5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (2 bis 15 Poise). Als Ausgangsschaum verwendet man einen weichen Urethanschaum mit einer dreidimensional vernetzten Struktur, der aus vielen miteinander verbundenen Strängen besteht, zwischen denen zusammenhängende Poren vorliegen. Der weiche Urethanschaum wird mehrfach mit dem oben angesprochenen Schlicker behandelt (beispielsweise durch Eintauchen) oder imprägniert. Nach jeder Behandlung trocknet man den Schlicker, um das Material zu härten. Mit anderen Worten werden die Imprägnier- und Trocknungsmaßnahmen mehrfach wiederholt.

Genauer verläuft die Herstellung des erfindungsgemäßen verschäumten Keramikkörpers wie folgt: Der weiche Urethanschaum wird mit dem Schlicker mit einer Viskosität von $0,2\text{ bis }1,5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ behandelt oder imprägniert unter Ausbildung einer ersten Schicht auf den Oberflächen der Stränge des Urethanschaums. Der überschüssige Schlicker wird entfernt, um das Verstopfen der Poren zu vermeiden, und dann bei einer Temperatur von 50 bis 100°C getrocknet und gehärtet.

Auf der ersten Schicht wird eine zweite Schicht erzeugt, indem man die erste Schicht mit den gleichen oder einem andersartigen Schlicker mit einer Viskosität von $0,2\text{ bis }1,5\text{ Pa}\cdot\text{s}$ imprägniert. Der überschüssige Schlicker wird erneut entfernt, um das Verstopfen der Poren zu verhindern, und dann bei einer Temperatur von 50 bis 100°C getrocknet und damit gehärtet.

Schließlich wird auf der zweiten Schicht eine dritte Schicht erzeugt durch Imprägnieren der zweiten Schicht mit dem gleichen oder einem andersartigen Schlicker mit einer Viskosität von $0,2\text{ bis }1,5\text{ Pa}\cdot\text{s}$. Der überschüssige Schlicker wird entfernt, um das Verstopfen der Poren zu verhindern, und bei einer Temperatur von 50 bis 100°C getrocknet und gehärtet. In dieser Weise wird der weiche Urethanschaum mehrfach mit dem gleichen oder einem andersartigen Schlicker behandelt bzw. imprägniert und anschließend wird er zum Zwecke des Härtens getrocknet. In dieser Weise nimmt die Dicke eines jeden Strangs zu, so daß man schließlich eine Mehrschicht aus mehreren Keramikschichten in der Weise ausbildet, daß kein überschüssiger Schlicker in den Poren zurückgehalten wird.

Anschließend wird das Material bei einer Temperatur von 1500°C oder mehr gebrannt, wodurch die vernetzte Struktur einen verschäumten Porzellan-Keramikkörper mit dreidimensional vernetzter Keramikstruktur ergibt, die aus vielen miteinander verbundenen Keramiksträngen besteht. Gleichzeitig wird der weiche Urethanschaum

beim Brennen verkohlt und entfernt, wobei man einen verschäumten Keramikkörper mit den in der nachfolgenden Tabelle I angegebenen Eigenschaften erhält.

Tabelle I

Eigenschaft

Chemische Zusammensetzung	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$
Dichte (Schüttdichte)	0,4 bis 2,0
Druckfestigkeit (N/cm^2)	491 bis 981
Biegefestigkeit (N/cm^2)	98 bis 343
Hohlraumanteil (%)	85 bis 90
Porendurchmesser (mm)	1 bis 2,5
Wärmebeständigkeit ($^{\circ}\text{C}$)	1700 oder mehr
Scheinbare Porosität (Stränge)	5% oder weniger

Wie aus der obigen Tabelle I zu ersehen ist, liegt die Dichte bzw. Schüttdichte des verschäumten Keramikkörpers zwischen 0,4 und 2,0. Die Druckfestigkeit in der Kälte liegt zwischen 491 und 981 N/cm^2 . Die Biegefestigkeit liegt zwischen 98 und 343 N/cm^2 . Das Material besitzt insgesamt eine gute Festigkeit.

In der nachfolgenden Tabelle II ist das Verhalten eines erfindungsgemäßen verschäumten Keramikkörpers bei einem Temperaturwechselbeständigkeitstest angegeben. Bei diesem Temperaturwechselbeständigkeitstest wird der verschäumte Keramikkörper wiederholt bei einer Temperatur von 1400°C mit Wasser abgekühlt, um festzustellen, ob bzw. wann der verschäumte Keramikkörper aufgrund der Temperaturänderung bricht.

Die in der Tabelle II angegebenen "Bruchzyklen" stehen für die Anzahl der Temperaturwechselzyklen, die bis zum Bruch des verschäumten Keramikkörpers durchgeführt werden. Je höher der Wert des Bruchzyklus ist, um so besser ist die Temperaturwechselbeständigkeit.

Tabelle II

Chemische Zusammensetzung	Dichte	Bruchzyklen
Al_2O_3 99%	0,3	1
	1,0	2
Al_2O_3 90%, ZrO_2 10%	0,3	2
(ZrO_2 : Durchschnittlicher Teilchendurchmesser: 44 μm)	1,0	3
Al_2O_3 80%, ZrO_2 20%	0,3	2
(ZrO_2 : Durchschnittlicher Teilchendurchmesser: 44 μm)	1,0	3
Al_2O_3 90%, ZrO_2 10%	0,3	5 (teilweiser Bruch)
(ZrO_2 : Durchschnittlicher Teilchendurchmesser: 5 μm)	1,0	10 (kein Bruch)
Al_2O_3 80%, ZrO_2 20%	0,3	5 (teilweiser Bruch)
(ZrO_2 : Durchschnittlicher Teilchendurchmesser: 5 μm)	1,0	10 (kein Bruch)

Im Fall einer Keramikstruktur aus 99 Gew.-% Al_2O_3 bricht der geschäumte Keramikkörper in einem Zyklus oder nach zwei Zyklen. Bei einer Zusammensetzung aus 90 Gew.-% Al_2O_3 und 10 Gew.-% ZrO_2 mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 44 μm bricht das Material nach einigen Zyklen.

Andererseits bricht ein verschäumter Keramikkörper aus 80 Gew.-% Al_2O_3 und 20 Gew.-% ZrO_2 mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 44 μm in wenigen Zyklen.

Im Fall eines geschäumten Keramikkörpers aus 90 Gew.-% Al_2O_3 und 10 Gew.-% ZrO_2 mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5 μm und einer Dichte von 0,3 ergibt sich ein Bruch nach fünf Zyklen. Wenn die Dichte 1,0 beträgt, bricht das Material selbst in zehn Zyklen nicht. Bei dem Material aus 80 Gew.-% Al_2O_3 und 20 Gew.-% ZrO_2 und einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 5 μm ergibt sich bei einer Dichte von 0,3 ein Bruch nach fünf Zyklen, während bei einer Dichte von 1,0 selbst nach zehn Zyklen kein Bruch auftritt.

Wie aus der obigen Tabelle II hervorgeht, kann erfindungsgemäß durch Einstellen oder Auswahl der Ausgangsmaterialien, der Zusammensetzungsverhältnisse und der Teilchengrößen der eingesetzten Ausgangsmaterialien ein verschäumter Keramikkörper mit verbesserter Temperaturwechselbeständigkeit gebildet werden.

Dabei verschlechtert sich die Temperaturwechselbeständigkeit, wenn der Anteil an Al_2O_3 weniger als 70 Gew.-% oder mehr als 95 Gew.-% bzw. der Anteil an ZrO_2 weniger als 5 Gew.-% oder mehr als 30 Gew.-% betragen.

Wie aus den obigen Ausführungen hervorgeht, besteht der erfindungsgemäße verschäumte Keramikkörper aus 70 bis 95 Gew.-% Al_2O_3 und 5 bis 30 Gew.-% ZrO_2 und besitzt dadurch eine bemerkenswert verbesserte Temperaturwechselbeständigkeit. Aufgrund dieser guten Eigenschaften kann der erfindungsgemäße verschäumte Keramikkörper als Keramikfilter für geschmolzenes Metall beim Vergießen ohne Vorerhitzen eingesetzt werden und es kann dennoch eine hohe Lebensdauer erzielt werden.

PS 35 40 450

Patentansprüche

1. Verschäumter Keramikkörper mit einer dreidimensional vernetzten Keramikstruktur aus vielen miteinander verbundenen Keramiksträngen aus 70 bis 95 Gew.-% Al_2O_3 und einem weiteren Oxid und zwischen den Strängen vorliegenden zusammenhängenden Poren, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramikstränge als weiteres Oxid 5 bis 30 Gew.-% ZrO_2 enthalten.
2. Verschäumter Keramikkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramikstränge im wesentlichen aus einem Al_2O_3 -Material aus Teilchen mit einer Teilchengröße zwischen 10 μm und 0,1 μm , wobei der durchschnittliche Teilchendurchmesser zwischen 5 und 0,5 μm liegt; und einen ZrO_2 -Material aus Teilchen mit einer Teilchengröße von 10 bis 0,1 μm , wobei die durchschnittliche Teilchengröße zwischen 5 und 0,5 μm liegt, bestehen.
3. Verschäumter Keramikkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Keramikstränge jeweils aus mehreren Keramiksichten bestehen.
4. Verschäumter Keramikkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß seine Dichte zwischen 0,4 und 2,0 liegt.
5. Verschäumter Keramikkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlraumanteil des verschäumten Keramikkörpers zwischen 85% und 90% liegt.
6. Verschäumter Keramikkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser der Poren zwischen 0,5 mm und 2,5 mm liegt.